

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
18. APRIL 1957

DEUTSCHES PATENTAMT

BIBLIOTHEK  
DES DEUTSCHEN  
PATENTAMTES

# PATENTSCHRIFT

Nr. 962 251

KLASSE 12i GRUPPE 16

INTERNAT. KLASSE C 01b

D 18028 IVa/12i

Heinrich Meier-Ewert, Rheinfelden (Bad.)  
ist als Erfinder genannt worden

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/M.

## Anlagerungsverbindungen von Wasserstoffperoxyd an Siliciumdioxyd und Verfahren zu ihrer Herstellung

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 19. Juni 1954 an  
Patentanmeldung bekanntgemacht am 25. Oktober 1956  
Patenterteilung bekanntgemacht am 4. April 1957

Es sind schon Anlagerungsverbindungen von Wasserstoffperoxyd und Wasser an Kieselsäure bekannt, die die Zusammensetzung  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  oder  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  haben. Diese Anlagerungsverbindungen enthalten die Bestandteile in stöchiometrischen Mengen. Erhalten werden sie durch Versetzen einer wäßrigen Lösung oder Suspension von gelförmigem Siliciumdioxyd mit einer wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxyd. Eine technische oder praktische Bedeutung haben sie bisher nicht erhalten (vgl. Krauß und Oettner, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Bd. 222, 1935, S. 345).

Es wurde nun gefunden, daß es neben diesen Verbindungen auch noch Anlagerungsprodukte von

Wasserstoffperoxyd und Wasser an feinverteiltes Siliciumdioxyd gibt, deren Bestandteile nicht im stöchiometrischen Verhältnis zusammentreten. Es handelt sich hierbei anscheinend nicht um chemische Verbindungen, sondern offenbar um mehr oder weniger lockere Anlagerungsprodukte, deren Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen schwanken kann.

Es hat sich gezeigt, daß derartige Anlagerungsprodukte, die aus feinverteiltem Siliciumdioxyd, Wasserstoffperoxyd und Wasser bestehen, im allgemeinen nicht sehr beständig sind, so daß eine längere Lagerung nicht möglich ist. Schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit verlieren diese Anlagerungsprodukte einen wesentlichen Teil des in ihnen enthaltenen Wasserstoffperoxyds.

BEST AVAILABLE COPY

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Stabilität in sehr erheblichem Maße von der Reinheit des als Träger verwendeten feinteiligen Siliciumdioxys abhängt. Stellt man nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung solche Anlagerungsprodukte zusammen, die Siliciumdioxid von hoher Reinheit enthalten, so wird die Beständigkeit der erhaltenen Produkte wesentlich gesteigert. Insbesondere hat es sich gezeigt, daß Verunreinigungen von Aluminiumoxyd, Titandioxyd oder Eisenoxyd die Stabilität sehr ungünstig beeinflussen. Daher ist es in jedem Fall vorteilhaft, für solche Anlagerungsprodukte ein Siliciumdioxid zu verwenden, das weniger als 0,005 Gewichtsprozent der genannten Verunreinigungen enthält.

Besondere vorteilhaft für die Herstellung der erfindungsmäßigen Anlagerungsprodukte ist ein feinteiliges Siliciumdioxid, das auf thermischem Wege durch Oxydation oder Hydrolyse flüchtiger Siliciumverbindungen in der Gasphase hergestellt ist. Ein solches Siliciumdioxid zeichnet sich durch sehr hohe Teilchenfeinheit, eine aktive Oberflächenstruktur und sehr gleichmäßige Korngröße aus.

Um die Lagerbeständigkeit der Produkte weiter zu erhöhen, empfiehlt es sich, ihnen geringe Mengen an sich bekannter Stabilisatoren zuzusetzen. Beispielsweise seien hierbei Weinsäure, Dipicolinsäure, 8-Oxychinolin oder p-Oxybenzoesäuremethylester genannt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Anlagerungsprodukte, die verhältnismäßig viel Wasserstoffperoxyd enthalten, im allgemeinen lagerbeständiger sind als solche mit einem geringen Gehalt von Wasserstoffperoxyd. Daher empfiehlt es sich, Produkte zu verwenden, die über 20%, vorzugsweise über 25%, Wasserstoffperoxyd enthalten.

Die erfindungsmäßigen Anlagerungsprodukte können in einfacher Weise hergestellt werden. Man kann z. B. feinverteilter Siliciumdioxid mit einer wäßrigen, vorzugsweise konzentrierten Lösung von Wasserstoffperoxyd innig vermengen. Das erhaltene Gemisch ist ein leichtes, weißes Pulver.

Um eine gleichmäßige Aufnahme des Wasserstoffperoxyds durch das Siliciumdioxid zu erreichen, empfiehlt es sich auch, das Siliciumdioxid in aufgewirbeltem Zustand mit einer versprühten wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxyd zu versetzen.

Die etwa zu verwendenden Stabilisatoren werden bei diesem Verfahren zweckmäßig schon der Lösung des Wasserstoffperoxyds zugesetzt.

Will man ein Anlagerungsprodukt mit einem höheren Gehalt von Wasserstoffperoxyd erhalten, so empfiehlt es sich, das durch Versetzen des Siliciumdioxys mit der Wasserstoffperoxydlösung erhaltene Produkt vorsichtig bei gelinder Temperatur, zweckmäßig im Vakuum, zu trocknen.

Die erfindungsmäßigen Anlagerungsprodukte können in verschiedenster Weise technisch verwendet werden. Man kann sie z. B. als Katalysatoren für Polymerisationen gebrauchen, wobei das entstehende Polymerisat gleichzeitig einen gewissen

Gehalt von Siliciumdioxid enthält, der für manche Zwecke gewünscht ist. Auch für medizinische Zwecke lassen sich die Produkte verwenden.

#### Beispiel 1

100-Gewichtsteile feinverteiltes Siliciumdioxid, das auf thermischem Wege durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhalten ist und das 0,0011%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,0032%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und weniger als 0,001%  $\text{TiO}_2$  enthält, wird unter Rühren mit 100 Gewichtsteilen einer 40%igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung versetzt, die 0,2% 8-Oxychinolin enthält. Das entstandene Anlagerungsprodukt hat einen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt von 24,7%. Bei der Lagerung bei Zimmertemperatur innerhalb eines Monats nimmt der Gehalt an Wasserstoffperoxyd nur um 0,2% ab.

#### Beispiel 2

100 Gewichtsteile feinverteiltes Siliciumdioxid derselben Zusammensetzung wie im Beispiel 1 werden unter Aufwirbeln mit 100 Gewichtsteilen einer 40%igen Lösung von Wasserstoffperoxyd, die 2% p-Oxybenzoesäuremethylester enthält, in versprühtem Zustand vermengt. Das Gemenge wird vorsichtig bei 40° im Vakuum getrocknet. Das Endprodukt enthält 29,4%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und gibt beim Lagern bei Zimmertemperatur innerhalb eines Monats nur 0,1% des Wasserstoffperoxyds ab.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Anlagerungsprodukt von Wasserstoffperoxyd an Kieselsäure, bestehend aus feinverteiltem Siliciumdioxid, vorzugsweise von hoher Reinheit, Wasserstoffperoxyd und Wasser.
2. Anlagerungsprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Siliciumdioxid nicht mehr als 0,005% Aluminiumoxyd, Titandioxyd oder Eisenoxyd enthält.
3. Anlagerungsprodukt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es feinteiliges Siliciumdioxid enthält, das auf thermischem Wege durch Oxydation oder Hydrolyse flüchtiger Siliciumverbindungen in der Gasphase hergestellt ist.
4. Anlagerungsprodukt nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es geringe Mengen stabilisierender Stoffe enthält.
5. Anlagerungsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es über 20%, vorzugsweise über 25%, Wasserstoffperoxyd enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines Anlagerungsproduktes nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß feinverteiltes Siliciumdioxid mit einer wäßrigen, vorzugsweise konzentrierten Lösung von Wasserstoffperoxyd innig vermengt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß feinverteiltes Siliciumdioxid in aufgewirbeltem Zustand mit einer ver-

spritzten wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxyd versetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrigen Lösung des Wasserstoffperoxyds ein Stabilisator zugesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Gemenge von Siliciumdioxyd, Wasserstoffperoxyd und Wasser vorsichtig bei gelinder Temperatur, vorteilhaft im Vakuum, entwässert wird.